

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000198974
PUBLICATION DATE : 18-07-00

APPLICATION DATE : 28-12-98
APPLICATION NUMBER : 10374087

APPLICANT : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE;

INVENTOR : KURODA MASUO;

INT.CL. : C09K 3/00 B32B 7/02 C08J 3/24 C08L 7/00 C08L 23/10 C08L 23/16 C08L 23/22
C08L 67/02 C08L 77/00 C08L101/00

TITLE : VIBRATION-DAMPING OR VIBRATIONPROOF MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer composition of which the control of dynamic viscoelasticity and hardness is easy by dispersing a rubber component having a $\tan \delta$ peak in a specified temperature range in a continuous phase of a thermoplastic resin having a $\tan \delta$ peak in a specified temperature range.

SOLUTION: This composition comprises a continuous phase of a thermoplastic resin having a $\tan \delta$ peak in the range of 0-150°C and a disperse phase of a rubber component having been crosslinked at least partially and having a $\tan \delta$ peak in the range of -100-0°C, in a wt. ratio of the disperse phase to the continuous phase of (5/95)-(75/25). A vibration-damping laminate is prepared by forming a coating layer having a Young's modulus of 1,000 mPa or higher on a vibration-damping layer prepared mainly from the composition. The thermoplastic resin is selected from among polyamide resins, polyester resins, polyolefin resins, etc. The rubber component comprises a rubber such as butyl rubber, an olefin rubber, natural rubber, or the like, a vulcanizing agent, an accelerator, etc.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-198974
(P2000-198974A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000. 7. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	P 3 J 0 4 8
B 3 2 B 7/02		B 3 2 B 7/02	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q 4 F 1 0 0
C 0 8 L 7/00		C 0 8 L 7/00	4 J 0 0 2
23/10		23/10	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-374087

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 渡邊 次郎

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(72) 発明者 黒田 益夫

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制振材または防振材

(57) 【要約】

【課題】腰が強く、低粘着性でシート状に成形が容易であるため、生産性に優れ、また、リサイクル性に優れ、制振特性の制御が容易である制振材または防振材、およびその制振材を用いた積層制振材の提供。

【解決手段】高温域に $\tan \delta$ ピークを有する熱可塑性樹脂からなる連続相中に、動的に架橋され、常温域に $\tan \delta$ ピークを有するゴム成分からなる分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物を含む制振材または防振材、ならびにその制振材からなる制振層と、ヤング率が100.0MPa以上の弾性材層とを有する積層制振材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】0℃～150℃の範囲にtanδピークを有する熱可塑性樹脂からなる連続相中に、少なくとも一部が架橋され、-100℃～0℃の範囲にtanδピークを有するゴム成分を含む分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物を含む制振材または防振材。

【請求項2】前記熱可塑性エラストマー組成物と接触する部材との間の動摩擦係数が1.3以下である請求項1に記載の制振材または防振材。

【請求項3】前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂およびポリエステル系樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項1または2に記載の制振材または防振材。

【請求項4】前記ゴム成分が、ブチル系ゴム、オレフィン系ゴムおよび天然ゴムから選ばれた少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の制振材または防振材。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の制振材または防振材からなる制振層と、ヤング率が1000MPa以上の被覆材層とを有する積層制振材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、制振材または防振材に関し、特に、腰が強く、低粘着性でシート状に成形が容易であるため、生産性に優れ、また、熱可塑性樹脂を素材とするものであるためリサイクル性に優れ、さらに、動的粘弾性および硬度の制御が容易であるため、所望の制振特性のものを調整することが可能である制振材または防振材、およびその制振材または防振材からなる制振層を有するため、広い温度範囲で制振/防振効果を発揮する、自動車のエンジン回りあるいは懸架系の制振部または防振部に好適な制振材または防振材に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車のエンジン回り、懸架系、駆動系、操向系等、床材などの各種部材または部品、あるいは家電製品、例えば、冷蔵庫のコンプレッサの近傍に装着される部品などには、静粛性等を保つため、制振材または防振材が用いられている。

【0003】この制振材または防振材は、振動を発生する部位に装着して発生する振動を抑制し、あるいは周囲に振動を伝導させないことが要求される。そのため、発生する振動の周波数に応じて、その振動を有効に抑制できることが求められる。また、使用される用途によっては、広い範囲の振動数の振動を抑制することも要求される。

【0004】この制振材として、特開昭63-13738号公報、特開昭63-259595号公報、特開昭60-16453号公報等には、アスファルトまたはエマルジョンゴムと、高比重充填剤とを含むものが提案されている。しかし、これら従来の制振材は、使用時の取り

扱い性および製造時の生産性に劣るものであった。例えば、アスファルトと高比重充填剤とを主素材とするものは、高荷重下に流動性を示し、制振性を発揮しなくなってしまう欠点がある。また、エマルジョンゴムと高比重充填剤とを主素材とするものは、乾燥に時間を要するため、生産性に劣るものであった。

【0005】また、自動車の懸架系、駆動系、操向系等に用いられる防振材としては、金属とゴムの複合体からなる防振ゴムが使われている。しかし、振動を抑えるために使用されるこれらの防振ゴムのゴム材と金属の間で摩擦音（こすれ音）が生じ、問題となっている。さらに、近年、省資源化の社会的要請の下に、工業用資材のリサイクル性を高めることが求められている。このリサイクル性を高めるためには、リサイクル可能な素材で構成することが求められる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の第1の目的は、腰が強く、低粘着性でシート状に成形が容易であるため、生産性に優れ、また、熱可塑性樹脂を素材とするものであるためリサイクル性に優れ、さらに、動的粘弾性および硬度の制御が容易であるため、所望の制振または防振特性のものを調整することが可能である制振材または防振材を提供することにある。

【0007】また、本発明の第2の目的は、制振材あるいは防振材を構成する熱可塑性樹脂の接触する金属等との摩擦係数が低いこと、摩擦音（こすれ音）を低減できる制振材または防振材を提供することにある。さらに、本発明の第3の目的は、前記制振材からなる制振層を有するため、広い温度範囲で制振/防振効果を発揮することが可能になる、自動車のエンジン回り等の制振材として好適な積層制振材を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記第1の目的を達成するため、本発明は、0℃～150℃の範囲にtanδピークを有する熱可塑性樹脂からなる連続相中に、少なくとも一部が架橋され、-100℃～0℃の範囲にtanδピークを有するゴム成分を含む分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物を含む制振材または防振材を提供するものである。

【0009】前記熱可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂およびポリエステル系樹脂から選ばれた少なくとも1種であると、好ましい。

【0010】前記ゴム成分が、ブチル系ゴム、オレフィン系ゴムおよび天然ゴムから選ばれた少なくとも1種であると、好ましい。

【0011】また、前記第2の目的を達成するために、本発明は、前記熱可塑性エラストマー組成物と接触する部材との間の動摩擦係数が1.3以下である制振材または防振材を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記第3の目的を達成す

るために、前記の制振材からなる制振層と、ヤング率が 1000MPa 以上の被覆材層とを有する積層制振材を提供するものである。

【0013】以下、本発明の制振材または防振材、および積層制振材について詳細に説明する。

【0014】本発明の制振材または防振材は、熱可塑性樹脂からなる連続相中に、動的に架橋されたゴム成分を含む分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物を主素材として含むものである。この制振材または防振材は、熱可塑性エラストマー組成物のみからなるものでもよいし、該熱可塑性エラストマー組成物からなる主素材と、他の素材とを含むものであってもよく、また、他の素材と組み合わせたものでもよい。

【0015】本発明の制振材の主素材である熱可塑性エラストマー組成物において、連続相の主要構成成分である熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂、イミド系樹脂、ポリアセタール等を挙げることができる。

【0016】ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体樹脂等が挙げられる。

【0017】ポリアミド系樹脂の具体例としては、ナイロン 6 (N6)、ナイロン 66 (N66)、ナイロン 46 (N46)、ナイロン 11 (N11)、ナイロン 12 (N12)、ナイロン 610 (N610)、ナイロン 612 (N612)、ナイロン 6/66 共重合体 (N6/66)、ナイロン 6/66/610 共重合体 (N6/66/610)、ナイロン MXD6 (MXD6)、ナイロン 6T、ナイロン 6/6T 共重合体、ナイロン 66/P 共重合体、ナイロン 66/PPS 共重合体、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。

【0018】ポリエステル系樹脂の具体例としては、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI)、ポリエステルエラストマー、PET/PEI 共重合体、ポリアリレート (PAR)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、液晶ポリエステル、ポリオキシシアルキレンジイミド酸/ポリブチレートテレフタレート共重合体等の芳香族ポリエステルなどが挙げられる。

【0019】ポリエーテル系樹脂の具体例としては、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリサルフォン (PSF)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 等が挙げられる。

【0020】ポリニトリル系樹脂の具体例としては、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS)、メ

タクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体等が挙げられる。

【0021】ポリメタクリレート系樹脂の具体例としては、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸エチル等が挙げられる。ポリビニル系樹脂の具体例としては、酢酸ビニル (EVA)、ポリビニルアルコール (PVA)、ビニルアルコール/エチレン共重合体 (EVOH)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等が挙げられる。

【0022】セルロース系樹脂の具体例としては、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等が挙げられる。フッ素系樹脂の具体例としては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、ポリクロロフルオロエチレン (PCTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体 (ETFE) 等が挙げられる。イミド系樹脂の具体例としては、芳香族ポリイミド (PI) 等が挙げられる。

【0023】本発明において、前記熱可塑性樹脂は、1 種単独または 2 種以上を組み合わせた混合物としても用いることができる。これらの熱可塑性樹脂の中でも、コストおよび加工性を考慮すると、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂およびポリエステル系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、また、ポリオレフィン系樹脂の中では、特に、ポリプロピレン系樹脂が好適に使用できる。

【0024】本発明の制振材に用いられる熱可塑性エラストマー組成物において、この熱可塑性樹脂は、 $\tan \delta$ ピークを示す温度 (以下、「 $\tan \delta$ ピーク温度」という) が $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度領域にあるものが用いられ、特に、制振材/防振材としての用途を考慮すると、 $\tan \delta$ ピーク温度が $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものが好ましい。本発明において、 $\tan \delta$ ピーク温度は、JIS-K7198 に基づいて、 20Hz の条件で $\tan \delta$ の温度依存曲線を求め、その曲線がピークを示す温度である。 $\tan \delta$ ピーク温度が $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲ではなく、この範囲以外の温度領域の $\tan \delta$ ピーク温度を有する熱可塑性樹脂を用いると、広い周波数領域および温度領域で、十分な制振/防振効果を発揮することができない。

【0025】本発明の制振材に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、動的に架橋されたゴム成分を主成分とするゴム組成物からなる分散相を含むものである。このゴム成分としては、例えば、NR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR (高シス BR および低シス BR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、水素化 NBR、水素化 SBR 等のジエン系ゴムおよびその水素添加物、エチレンプロピレンゴム (EPDM、EPM)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム (M-

EPM)、IIR、イソブチレンと芳香族ビニルまたはジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム(ACM)等のオレフィン系ゴム;Br-IIR、CI-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物(Br-I-PMS)、クロロプレンゴム(CR)、ヒドリンゴム(CHR)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン(M-CM)等の含ハロゲンゴム;メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム等のシリコンゴム;ポリスルフィドゴム等の含イオウゴム;ビニリデンフルオリド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム等のフッ素ゴム;ウレタンゴム;エピクロルヒドリンゴムなどが挙げられる。本発明において、これらのゴム成分は、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることができる。これらの中でも、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリルゴム、AEM、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴムおよびヒドリンゴムが好適に使用できる。

【0026】本発明において、このゴム成分は、 $\tan \delta$ ピーク温度が $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度領域にあるものが用いられ、特に、制振材または防振材を装着した機器、装置等では運転開始時における低温での制振/防振特性が重要であることから、 $\tan \delta$ ピーク温度が $-50^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるものが好ましい。ゴム成分の $\tan \delta$ ピーク温度は、前記熱可塑性樹脂の $\tan \delta$ ピーク温度と同様の方法によって求められる値である。 $\tan \delta$ ピーク温度が $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲ではなく、この範囲以外の温度領域の $\tan \delta$ ピーク温度を有するゴム成分を用いると、広い周波数領域および温度領域で十分な制振/防振特性を発揮することができない。

【0027】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物において、連続相の主要構成成分である熱可塑性樹脂と、分散相の主要構成成分であるゴム成分の組合せは、特に、限定されず、前記の熱可塑性樹脂からなる選ばれる1種以上と、前記のゴム成分から選ばれる1種以上とを組合せて用いることができる。

【0028】また、この熱可塑性エラストマー組成物に

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (\text{ここで、}\sigma: \text{剪断応力、}\dot{\gamma}: \text{剪断速度}) \quad (1)$$

【0032】なお、溶融粘度の測定には、例えば、東洋精機社製キャピラリーレオメーターキャピログラフ1Cを使用することができる。

【0033】また、本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物には、前記熱可塑性樹脂およびゴム成分以外に、連続相を構成する樹脂成分の流動性や耐熱性、物理的強度、コスト等の改善のため、本発明の目的を損なわない範囲で、補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤等の通常の組成物に添加される配合剤を必要量加えることもできる。さらに、樹脂成分には、着色等を

において、熱可塑性樹脂とゴム組成物との含有割合は、ゴム組成物/熱可塑性樹脂の重量比で $5/95 \sim 75/25$ の割合が好ましく、特に、広い周波数領域および温度領域で制振/防振効果を発揮するためには、 $30/70 \sim 60/40$ の割合が好ましい。

【0029】さらに、本発明において、熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる連続相と、動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相とを有する分散構造の熱可塑性エラストマー組成物は、単純に樹脂組成物とゴム組成物とを溶融状態で混練しても、必ずしも目的とする分散構造のものを得ることはできない。そのため、両成分の配合比率を制御して、所望の分散構造の熱可塑性エラストマー組成物を得るためには、使用する熱可塑性樹脂を含めた連続相を構成する樹脂組成物と、ゴム組成物のそれぞれの固有の混練温度における溶融粘度にしたがって、下記式(a)で求められる α の値が1を超えないように調整することが有効である。

$$\alpha = (\phi_R / \phi_P) \times (\eta_P / \eta_R) \quad (a)$$

(式中、

ϕ_R : ゴム組成物の体積分率

ϕ_P : 熱可塑性樹脂を含めた連続相を構成する樹脂組成物の体積分率

η_R : 樹脂組成物とゴム組成物の混練時の温度および剪断速度条件におけるゴム組成物の溶融粘度

η_P : 樹脂組成物とゴム組成物の混練時の温度および剪断速度条件における樹脂組成物の溶融粘度である。)

この α の値が1を超えると、本発明の組成物の分散構造は、逆転し、ゴム組成物が連続相となってしまうおそれがある。

【0030】ここで、溶融粘度とは、混練加工時の任意の温度における成分の溶融粘度をいう。重合体成分の溶融粘度は、温度、剪断速度(sec^{-1})および剪断応力に依存して変化するため、一般には、溶融状態にある任意の温度、特に、混練時の温度領域において、細管中に溶融状態の重合体成分を流し、応力と剪断速度を測定して、下記式にしたがって求められる値である。

【0031】

【数1】

目的として、顔料を加えることもできる。

【0034】さらに、本発明において、前記した特定の樹脂組成物とゴム組成物との化学的相容性が異なる場合は、第3成分として適当な相溶化剤を用いて両者を相溶化させるのが好ましい。系に相溶化剤を混合することにより、樹脂組成物とゴム組成物との界面張力が低下し、その結果、分散相を形成しているゴム組成物の粒子径が微細になることから両成分の特性はより有効に発現されることになる。この相溶化剤としては、一般的に樹脂成分、ゴム成分の両方または片方の構造を有する共重合

体、あるいは樹脂成分またはゴム成分と反応可能なエポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン基、アミノ基、オキサゾリン基、水酸基等を有した共重合体の構造を有するものが挙げられる。これらは混合される樹脂成分とゴム成分の種類によって選定することができる。汎用のものとして、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系ブロック共重合体 (SEBS) およびそのマレイン酸変性物、EPDM、EPM およびそれらのマレイン酸変性物、EPDM/スチレンまたは EPDM/アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変性物、スチレン/マレイン酸共重合体、反応性フェノキシ等々を挙げることができる。本発明の組成物に相溶化剤を配合する場合、その配合量には特に限定はないが、好ましくは樹脂成分とゴム成分の合計 100 重量部に対して 0.5~20 重量部の割合となる量である。

【0035】熱可塑性エラストマー組成物において、ゴム成分の動的架橋に用いられる加硫剤、加硫助剤、加硫条件 (温度、時間) 等は、使用するゴムの組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定はない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤 (架橋剤) を用いることができる。

【0036】ゴム加硫剤として用いられるイオウ系加硫剤の具体例としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が例示される。このイオウ系加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、0.5~4 phr (ゴム成分 100 重量部当りの重量部、以下、同じ) の割合となる量が好ましい。

【0037】また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジ (パーオキシ) ベンゾエート等が例示される。この有機過酸化物系の加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、1~15 phr の割合となる量が好ましい。

【0038】さらに、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示される。このフェノール樹脂系の加硫剤を用いる場合には、その使用量は、例えば、1~20 phr の割合となる量が好ましい。

【0039】また、その他の加硫剤として、亜鉛華 (5 phr 程度)、酸化マグネシウム (4 phr 程度)、リサージ (10~20 phr 程度)、*p*-キノンジオキシム、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノ、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン

(2~10 phr 程度)、メチリンジアニリン (0.2~10 phr 程度) 等が例示される。

【0040】また、本発明の組成物には、必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。用いられる加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば、0.5~2 phr 程度用いればよい。

【0041】具体例として、アルデヒド・アンモニア系加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等が；グアニジン系加硫促進剤としては、ジフェニルグアニジン等が；チアゾール系加硫促進剤としては、ジベンゾチアジリジサルファイド (DM)、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびその Zn 塩、シクロヘキシルアミン塩等が；スルフェンアミド系加硫促進剤としては、シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド (CBS)、*N*-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、*N*-*t*-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-(チモルポリニルジチオ)ベンゾチアゾール等が；チウラム系加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジサルファイド (TMTD)、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド (TMTM)、ジベンタメチレンチウラムテトラサルファイド等が；ジチオ酸塩系加硫促進剤としては、Zn-ジメチルジチオカーバメート、Zn-ジエチルジチオカーバメート、Zn-ジ-*n*-ブチルジチオカーバメート、Zn-エチルフェニルジチオカーバメート、Tc-ジエチルジチオカーバメート、Cu-ジメチルジチオカーバメート、Fe-ジメチルジチオカーバメート、ビペコリンビペコリルジチオカーバメート等が；チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が；それぞれ開示される。また、加硫促進剤として、一般的なゴム用助剤を併せて用いることができ、例えば、亜鉛華 (5 phr 程度)、ステアリン酸やオレイン酸およびこれらの Zn 塩 (2~4 phr 程度) 等を用いることができる。

【0042】顔料としては、無機顔料および有機顔料を用いることができる。無機顔料としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、複合酸化物 (例えば、チタンエロー系、亜鉛-鉄系ブラウン、チタン・コバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック) 等の酸化物；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸塩；紺青等のフェロシアン化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化亜鉛等の硫化物；硫酸バリウム等の硫酸塩；群青等の珪酸塩；炭酸カルシウム等の炭酸塩；マンガンバイオレット等の磷酸塩；黄色酸化鉄等の水酸化物；カーボンブラック等の炭素；アルミニウム粉、ブロンズ粉等の金属粉；チタン被覆雲母などが挙げられる。

【0043】有機顔料としては、例えば、モノアゾレーキ系（例えば、レーキレッドC、パーマネンレッド2B、ブリリアントカーミン6B）、モノアゾ系（例えば、トルイジンレッド、ナフトールレッド、ファストエローG、ベンズイミダロンボルドー、ベンズイミダロンブラウン）、ジスアゾ系（例えば、ジスアゾエローAA、ジスアゾエローHR、ピラズロンレッド）、縮合アゾ系（例えば、縮合アゾエロー、縮合アゾレッド、縮合アゾブラウン）、金属錯塩アゾ系（例えば、ニッケルアゾエロー）等のアゾ系顔料；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、臭素化銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料；塩基性染料レーキ（例えば、ローダミン6レーキ）等の染付顔料；アンスラキノン系（例えば、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスレンブルー）、チオインジゴ系（例えば、チオインジゴボルドー）、ペリノン系（例えば、ペリノンオレンジ）、ペリレン系（例えば、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド、ペリレンマルーン）、キナクリドン系（例えば、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット）、ジオキサジン系（例えば、ジオキサジンバイオレット）、イソインドリノン系（例えば、イソインドリノンエロー）、キノフタロン系（例えば、キノフタロンエロー）、イソインドリン系（例えば、イソインドリンエロー）、ピロール系（例えば、ピロールレッド）等の縮合多環顔料；銅アゾメチンエロー等の金属錯塩アゾメチン；アニリンブラック；星光蛍光顔料などが挙げられる。

【0044】本発明において、熱可塑性エラストマー組成物の調製は、予め熱可塑性樹脂成分およびその他の樹脂を含む樹脂組成物と、未加硫のゴム組成物とを、混練機に供給して熔融混練し、連続相（マトリックス相）を形成する樹脂組成物中にゴム組成物を分散相（ドメイン）として分散させることによって行うことができる。また、ゴム組成物の架橋は、混練下に加硫剤を添加して、ゴム組成物を動的に架橋させることによって行うことができる。また、樹脂組成物またはゴム組成物への各種配合剤の添加は、上記の混練操作中に行ってもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。このとき、加硫剤も予めゴム組成物中に混合しておき、樹脂組成物とゴム組成物を混練中に、加硫を同時に行うこともできる。

【0045】樹脂組成物とゴム組成物の混練に使用する混練機は、特に限定されず、例えば、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリーミキサー、2軸混練押出機等を用いることができる。特に、樹脂組成物とゴム組成物の混練、およびゴム組成物の動的架橋には、2軸混練押出機を用いるのが好ましい。また、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。熔融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が熔融する温度以上であればよい。

また、混練時の剪断速度は $500 \sim 7500 \text{ sec}^{-1}$ であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒～10分、また、添加後の加硫時間は15秒～5分であるのが好ましい。

【0046】本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物においては、連続相を構成する樹脂組成物中に、動的に架橋されたゴム組成物が分散相を構成しているものである。すなわち、前記の製造工程において、樹脂組成物とゴム組成物とを混練しながらゴム組成物の架橋が進行し、得られた組成物は、連続相となる樹脂組成物中に分散相として架橋ゴムが微細に分散した状態で存在するものである。

【0047】また、本発明は、前記熱可塑性エラストマー組成物と接触する、鋼板等の部材との摩擦音（こすれ音）を著しく低減できる制振材または防振材を提供するものである。本発明の熱可塑性エラストマー組成物と、これに接触する鋼板等の部材との動摩擦係数は、1.3以下のものであり、低荷重時での極限性能を考慮すれば、0.4以下のものが好ましい。動摩擦係数が1.3を超える場合には、摩擦音（こすれ音）の低減を十分に得ることができない。

【0048】また、本発明は、前記制振材からなる制振層と、被覆材層とを有する積層制振材をも提供するものである。この積層制振材の構成素材である被覆材層は、特に制限されず、例えば、金属、樹脂、ガラス等の各種素材からなる板、織物、不織布、網状物、箔等が挙げられ、鋼板等の金属板、樹脂板、ガラス板、あるいは金属、樹脂、ガラス等からなる繊維を2軸もしくは3軸に織成した織物あるいは網状物、さらに金属箔などから構成されるものが挙げられる。

【0049】本発明の積層制振材において、被覆材層は、ヤング率が 1000 MPa 以上のものであり、形態保持性および表面強化性を考慮すると、ヤング率が $8000 \sim 120000$ の範囲のものが好ましい。

【0050】さらに、本発明の制振材または防振材、もしくは積層制振材の制振層は、前記熱可塑性エラストマー組成物を用いて、押出成形、射出成形等の通常の成形方法により製造できるため、低コストで製造または成形することができる。また、本発明の制振材は、金属や樹脂からなる装着用部材と一体成形することもできる。さらにまた、本発明の制振材および積層制振材の制振層は、樹脂成分中に顔料を含有させることにより着色することもできる。

【0051】本発明の制振材または防振材、もしくは積層制振材において、その形状、寸法、前記熱可塑性エラストマー組成物で形成する部位等は、特に限定されず、制振材または防振材、もしくは積層制振材の配設個所、所要の制振／防振を発揮する周波数および温度領域、振幅、耐荷重性能等に基づいて適宜選択することができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。また、以下の実施例および比較例における組成物について、 $\tan \delta$ 、損失係数、流動性、生産性および動摩擦係数の測定または評価、ならびに摩擦音発生試験は、下記の方法にしたがって行った。

【0053】(1) $\tan \delta$ ピーク温度の測定

JIS K7178に基づいて20Hzの条件で、温度に対する $\tan \delta$ の変化を求め、グラフより-20℃、20℃および60℃における温度における $\tan \delta$ を読み取った。

【0054】(2) 損失係数の測定

室内温度20℃の条件下、制振材または防振材(厚さ1.2mm)を幅3cm×長さ30cmに切断し、同寸法の冷延鋼板(厚さ0.8mm)にエポキシ系接着剤を用いて圧着して、試験体を作製した。次に、試験体の一端に絹糸を付けて、試験体の長手方向が鉛直となるように吊るし、試験体の鋼板中央部を加振機で加振し、制振材または防振材側にセットした加速度センサーに受信される加速度応答を測定した。この加速度応答を周波数応答解析することにより損失係数を求めた。

(3) 流動性の評価

厚さ1.2mmの制振材または防振材に、60℃で1.0kg/cm²の応力を加え、24時間後に変形していないものを○、変形しているものを×とした。

【0055】(4) 生産性の評価

混練状況および成型状況を観察し、以下の基準で評価した。

○ 均一に混練すること、および成型が容易で、厚さが均一かつ表面にしわ等の発生もなく、仕上がり状況が良好であるもの

× 時間をかければ混練でき、成型も可能であるが、厚

さが不均一で表面状態も不良である、あるいは混練が困難もしくは成型が不可能なもの

(5) 動摩擦係数の測定

表面性試験機(新東科学株式会社製、HEIDON-14D)を用い、垂直荷重1.5g/mm、移動速度50mm/secで測定した。

(6) 摩擦音発生試験

表面性試験機(新東科学株式会社製、HEIDON-14D)を用い、移動速度50mm/secで、50g/mmおよび150g/mmの垂直荷重で摩擦音の発生の有無を測定した。

【0056】(実施例1~11、比較例1~2)各例において、ゴム成分、カーボン、可塑剤(オイル)、加硫用配合剤、老化防止剤、充填剤および加工助剤を、表1に示す配合処方(重量比)で、パンバリーミキサーに投入し、初期温度50℃で約4分間混練して、130℃で放出し、ゴム配合物1、2、3および4を調製した。次に、得られるゴム配合物1、2、3および4を、ゴム用ペレタイザーでペレット化した。このゴム配合物のペレットと、樹脂ペレットとを、表2に示す配合割合(重量部)でドライブレンドし、220℃に温度設定した2軸混練機に供給し、剪断速度1000s⁻¹で混練し、熱可塑性エラストマー組成物を製造した。

【0057】2軸混練機の吐出口からストランド状に押し出された熱可塑性エラストマー組成物を水冷し、樹脂用ペレタイザーでペレット化した。次に、得られたペレットを押出成形して、熱可塑性エラストマー組成物からなる厚さ1.2mmの板状の制振材または防振材を成形し、 $\tan \delta$ 、損失係数、流動性、生産性および動摩擦係数の測定または評価、ならびに摩擦音発生試験に供した。結果を表2に示す。

【0058】

表 1

		ゴ ム 配 合 物			
		1	2	3	4
ゴム成分	変性IIR SBR	100	100	100	100
カーボン	GPF	10	10	10	10
可塑剤	パラフィン油	50	50	50	50
加硫用配合剤	イオウ				1
	亜鉛華	5	5	5	3
	ステアリン酸	2	2	2	1
老化防止剤		1	1	1	1
充填剤	炭酸カルシウム	10	10	10	10
	マイカ	20	20	20	20
	鉄粉	20	300	500	300
加工助剤		0.5	0.5	0.5	0.5

【0059】 ゴム成分

変性IIR: Expro89-4 エクソン化学社製
(tanδピーク温度: -65℃)

SBR: ニポール1502 日本ゼオン社製 (tanδ
ピーク温度: -61℃)

カーボン

GPF: シーストV、東海カーボン社製

可塑剤

パラフィン油: マシン油22、昭和シェル石油社製

加硫用配合剤

イオウ: 粉末イオウ、軽井沢精練所社製

亜鉛華: 亜鉛華3号、正同化学社製

ステアリン酸: ビーズステアリン酸、日本油脂社製

老化防止剤: イルガノックス1010、日本チバガイギ
ー社製

充填剤:

30 炭酸カルシウム: 重質炭酸カルシウム、九尾カルシウム
社製

マイカ: ヤマグチマイカA51、山口雲母工業

鉄粉: 鱗片状鉄粉 50メッシュ品

加工助剤: アーミンD18、ライオン・アクゾ社製

【0060】

【表1】

表 2 (その1)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
樹脂	ナイロン 666	30	30	30	50	60	30	—
	ポリプロピレン	—	—	—	—	—	—	30
	ポリアミドエラストマー	—	—	—	—	—	—	—
	ポリスチレン	—	—	—	—	—	—	—
ゴム	ゴム配合 1	70	—	—	—	—	—	—
	ゴム配合 2	—	70	—	50	40	—	70
	ゴム配合 3	—	—	70	—	—	—	—
	ゴム配合 4	—	—	—	—	—	70	—
摺動材 (シリコングラフト PP)		—	—	—	—	—	—	—
ゴム配合比重		1.2	2.3	3.0	2.3	2.3	2.3	2.3
材料 $\tan \delta$	-20℃	1.0	1.2	1.5	0.9	0.8	0.7	1.2
	20℃	0.6	0.7	0.9	0.7	0.6	0.5	1.1
	60℃	0.8	0.9	1.1	0.8	0.9	0.8	0.5
損失係数 (20℃)		0.09	0.12	0.15	0.11	0.10	0.08	0.13
流動性		○	○	○	○	○	○	○
生産性		○	○	○	○	○	○	○
動摩擦係数		0.4	0.4	0.4	0.3	0.25	0.4	0.7

【0061】

【表 2】

表 2 (その2)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
樹脂	ナイロン 666	—	—	—	—	アスファルト系	エマルジョン
	ポリプロピレン	20	30	—	—	制振材	系制振材
	ポリアミドエラストマー	—	—	30	—	—	—
	ポリスチレン	—	—	—	30	—	—
ゴム	ゴム配合 1	—	—	—	—	—	—
	ゴム配合 2	70	—	70	—	—	—
	ゴム配合 3	—	—	—	—	—	—
	ゴム配合 4	—	70	—	70	—	—
摺動材 (シリコングラフト PP)		10	—	—	—	—	—
ゴム配合比重		2.3	2.3	2.3	2.3	—	—
材料 $\tan \delta$	-20℃	1.3	1.0	1.0	0.8	—	—
	20℃	1.1	0.8	1.2	0.6	—	—
	60℃	0.5	0.4	0.6	0.9	—	—
損失係数 (20℃)		0.13	0.10	0.11	0.80	0.13	0.08
流動性		○	○	○	○	×	○
生産性		○	○	○	○	○	×
動摩擦係数		0.4	0.7	0.9	1.5	3	2

【0062】樹脂

ナイロン 666 : CM6001、東レ社製 ($\tan \delta$ ピーク温度 : 43℃)

ポリプロピレン : MS230、トクヤマ社製 ($\tan \delta$ ピーク温度 : 0℃)

ポリアミドエラストマー : ペバックス 3533、東レ社製 ($\tan \delta$ ピーク温度 : 30℃)

ポリスチレン : SD120、旭化成社製 ($\tan \delta$ ピーク温度 : 100℃)

摺動材

シリコーングラフト・PP : BY27-201 東レ社

ウコーニング社製

【0063】(実施例 12~14、比較例 3) 表 3 に示す材料を使用して摩擦音発生試験を実施した。結果を表 3 に示す。表 3 に示す結果から、摩擦音の発生は、動摩擦係数が大きく、垂直荷重が大きいときに発生し易いことがわかる。この結果、本発明の制振材または防振材は、ゴムに比べて動摩擦係数が低く、異音が発生し難いといえる。

【0064】

【表 3】

表3

	実施例12	実施例13	実施例14	比較例3
	実施例1の制振材	実施例5の制振材	実施例6の制振材	ゴム配合物4
動摩擦係数	0.4	0.7	0.4	2
垂直荷重 50g/mm	○	○	○	異音あり
150g/mm	○	異音あり	○	異音あり

【0065】（実施例15）損失係数の測定で作製した冷延鋼板の代わりに、炭素繊維20%入りナイロン6（ヤング率15000MPa）を用い、これに、実施例2で得られた制振材料を貼り合わせて試験体を作製し、この試験体について損失係数を測定したところ、0.11の値を示した。このことから、高ヤング率材料を被覆材層として、本発明の制振材または防振材を積層制振材として利用することも有効であることが認められた。

【0066】

【発明の効果】本発明の制振材または防振材は、腰が強く、低粘着性でシート状に成形が容易であるため、生産性に優れ、また、熱可塑性樹脂を素材とするものである

ためリサイクル性に優れ、さらに、動的粘弾性および硬度の制御が容易であるため、所望の制振特性のものを調整することが可能である。また、本発明の制振材または防振材を構成する熱可塑性エラストマー組成物は、それと接触する鋼板等の部材との動摩擦係数が低いため、摩擦音（こすれ音）の低減を図ることができる。本発明の積層制振材は、前記制振材からなる制振層を有するものであり、前記制振材からなる制振層を有するため、広い温度領域および周波数領域で制振／防振効果を発揮でき、自動車のエンジン回りの制振材として好適なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 23/16

C 0 8 L 23/16

23/22

23/22

67/02

67/02

77/00

77/00

101/00

101/00

F 1 6 F 15/02

F 1 6 F 15/02

Q

F ターム(参考) 3J048 AA01 BA01 BD04
4F070 AA05 AA16 AA18 AA37 AC05
AC14 AC37 AC45 AC50 AC56
AE08 GA05 GA06 GB01
4F100 AA37 AK01A AK03A AK07A
AK41A AK46A AL09A AN00A
AN02A ATO0B BA02 CA04
CA23 GB90 JA20A JB16A
JH01A JH02 YY00A
4J002 AB021 AC012 AC032 AC062
AC072 AC082 AC092 AC112
AC122 BB121 BB151 BB152
BC061 BC081 BD041 BD101
BD122 BD141 BD151 BE021
BE031 BF021 BG042 BG061
BG101 BN161 CF061 CF081
CF101 CF161 CH021 CH042
CH071 CH091 CK022 CL011
CL031 CL051 CL071 CM041
CN022 CN031 CP032 CQ012
FD090 FD140 FD150 GR00

THIS PAGE BLANK (USPTO)